# Process for the partial carbodiimidization of organic isocyanates

Patent number: DE2537685

Also published as:

ES450852 (A)

FR2322129 (A1

GB1505617 (A JP52027703 (A US4088665 (A1

**Publication date:** 1977-03-03

Inventor:

FINDEISEN KURT DR; WAGNER KUNO DR; HENNIG HANS-JOACHIM DR; SCHAEFER WALTER DR

**BAYER AG** 

Classification:

- international: C07C119/055

- european:

Application number: DE19752537685 19750823 C07C118/00B, C07C273/18E, C08G18/79G

Priority number(s): DE19752537685 19750823

Abstract of correspondent: **US4088665** Abstract not available for DE2537685

isocyanate polyaddition process. In general, the production of polyurethane plastics by the known mixtures as isocyanate components in the obtained by this process and the use of these polyisocyanates, the mixtures which can be groups of organic mono-, or di- and/or for the partial carbodiimidization of the isocyanate The present invention relates to a new process

3  $\exists$  $\Xi$ 

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(1) (2)

Ø

**(4)** 

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift 27 29 68!

Aktenzeichen:

P 27 29 685.1

Anmeldetag:

30. 6.77

Offenlegungstag:

5. 1.78

① Unionsprioritāt:

inonsprioritat

② ③ ③ 30. 6.76 Japan 51-77194

30. 6.76 Japan 51-77197

Bezeichnung: Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau

7) Anmelder: Kao Soap Co., Ltd., Tokio

Vertreter: Riederer, A. Frhr. v. Paar zu Schönau, Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,

8035 Gauting

Erfinder: Iwasaki, Tetsuji, Wakayama; Miyamoto, Norioki, Sakura, Chiba;

Sugimura, Yukio, Wakayama; Tachibana, Kyozaburo, Sakura, Chiba;

Takeno, Tsuneyuki, Wakayama (Japan)

Ing. Eberhardt SPEIDEL Dipl.-Ing. Frhr. Anton RIEDERER von PAAR

Patentanwälte Speidel, Riederer v. Paar Postlach 1320, D-8035 Gauting 2 Postfach 1320 D-8035 Gauting 2

Kanzlei: Dianastr. 1

Telefon: München (0 89) 8 50 50 88 Telegramm: Germarkpat Gauting

Telex: 523 818 blau

Datum:

Ihre Zeichen:

Unsere Zeichen:

KAO SOAP CO., LTD.

Nr.1-1, Kayaba-cho, Nihonbashi, Chuo-ku,

Tokio / Japan

#### <u>Patentansprüche</u>

1. Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau, dad urch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Bestandteil oder als aktive Bestandteile eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$R - X - CH = CH - COOY$$
 (I)

enthalten, worin der Rest R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der Rest X die Bedeutung S, SO oder SO<sub>2</sub> hat und der Rest Y ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, NH<sub>4</sub>, eine Alkyl-

709881/1199

- 2 -

oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen Polyalkoholrest, der durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydratisierung gebildete Ätherbindungen enthalten kann, einen Glycerinacetal-Rest, oder eine Oxyäthylen(1 bis 20 Einheiten) oder eine Oxypropylengruppe (1 bis 20 Einheiten) mit einer endständigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bedeutet.

- 2. Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X in der allgemeinen Formel I die Bedeutung S hat.
- 3. Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X in der allgemeinen Formel I die Bedeutung SO hat.
- 4. Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X in der allgemeinen Formel I die Bedeutung SO<sub>2</sub> hat.
- 5. Germicides Herbicid für Landwirtschaft und Gartenbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich709881/1199

 ${\tt n}$  e t , daß der aktive Bestandteil die Verbindung der nachfolgenden Formel

 $n-C_4H_9-S-CH=CH-COOCH_3$  oder  $n-C_4H_9-SO-CH=CH-COOCH_3$  ist.

6. Germicides Herbicid für Landwirtschaft und Gartenbau nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichn et, daß der aktive Bestandteil die Verbindung der nachfolgenden Formel

 $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COONa$  oder  $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COOH$  ist.

# Germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau

Die vorliegende Erfindung betrifft neue germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau, und insbesondere betrifft sie germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau, welche als aktiven Bestandteil oder als aktive Bestandteile eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I

R - X - CH = CH - COOY (I)

enthalten, worin der Rest R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der Rest X die Bedeutung S, SO oder SO<sub>2</sub> hat und der Rest Y ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, NH<sub>4</sub>, eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen Polyalkoholrest, der durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydratisierung gebildete Ätherbindungen enthalten kann, einen Glycerinacetal-Rest, oder eine Oxyäthylen- (1 bis 20 Einheiten) oder eine Oxypropylengruppe (1 bis 20 Einheiten) mit einer endständigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bedeutet.

In neuerer Zeit wurden auf dem Gebiete der Chemikalien für die Landwirtschaft beträchtliche Fortschritte erzielt und

als Ergebnis eine Reihe von neuen Germiciden und Herbiciden hergestellt. Jedoch sind viele dieser in der Landwirtschaft eingesetzten Chemikalien für Menschen und Tiere schädlich, verschmutzen die Umwelt und zeigen darüber hinaus auch nur Wirkungen von geringer Dauer. Diese Mängel haben oftmals soziale Probleme aufgeworfen.

Im Hinblick auf diese Nachteile sind für Landwirtschaft und Gartenbau germicide Herbicide erwünscht, die in hohem Maße dauerhafte Wirkungen zeigen und auch eine höhere Sicher heit gewährleisten.

Im Rahmen von Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung führten, wurden eine Reihe von Verbindungen überprüft, um germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau zu finden, welche die vorstehenden Anforderungen erfüllen, und als Ergebnis festgestellt, daß Alkylsulfenylacrylsäure-, Alkylsulfinylacrylsäure- und Alkylsulfonylacrylsäure-Derivate der allgemeinen Formel I ausgezeichnete germicide Wirkungen auf pflanzliche Viren und herbicide Wirkungen auf zahlreiche Unkräuter ausüben. Auf der Basis dieser Feststellungen kam dann die vorliegende Erfindung zustande.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, germicide Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau zu schaf-

fen, die sowohl germicide als auch herbicide Wirkungen aufweisen.

Im Falle der Verwendung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung als Germicid, beseitigen diese eine weite Vielzahl von ungünstigen Effekten pflanzlicher Krankheiten und zeigen eine niedrigere Phytotoxizität. Andererseits üben sie im Falle ihrer Verwendung als Herbicid Wirkungen von langer Dauer aus, zeigen eine stabile Aktivität ohne Veränderung ihrer Wirkungen und Aktivitäten unter den verschiedenartigsten Bedingungen, wie beispielsweise der verschiedenen Bedingungen bei der Aufbringung auf Böden, und zeigen gegenüber Menschen, Tieren und Fischen kaum eine Toxizität.

Diese Verbindungen besitzen wegen ihrer oberflächenaktiven Wirksamkeit eine ausgezeichnete Fähigkeit der Ausbreitung, der Benetzbarkeit und der Dispergierbarkeit an einem Pflanzenkörper, und sie können daher ohne besondere Hilfsmittel eingesetzt werden.

"Polyalkohole, die durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydratisierung gebildete Ätherbindungen enthalten können" gemäß der Definition der allgemeinen Formel I, sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Xylit,

Pentaerythrit, Sorbit, Mannit und Polyoxyalkylenglykol mit Diglycerin-, Dipentaerythrit-, Xylitan-, Sorbitan-, Mannitan- und Oxyäthylengruppe oder Oxypropylengruppe mit 2 bis 20 Einheiten.

Typische Verbindungen der allgemeinen Formel I sind folgende:

## (1) β-Alkylsulfenylacrylsäuren

$$n-C_4H_9-S-CH=CH-COOH$$
 (Fp. 86 bis 88° C)  
 $n-C_4H_9-S-CH=CH-COONa$   
 $n-C_8H_{17}-S-CH=CH-COOH$   
 $n-C_8H_{17}-S-CH=CH-COOH$   
 $n-C_{10}H_{21}-S-CH=CH-COOH$   
 $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COOH$  (Fp. 92 bis 94° C)  
 $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COONa$   
 $n-C_{14}H_{29}-S-CH=CH-COOH$   
 $n-C_{16}H_{33}-S-CH=CH-COONa$ 

#### (2) β-Alkylsulfinylacrylsäuren

#### (3) β-Alkylsulfonylacrylsäuren

 $n-C_4H_9-SO_2-CH=CH-COOH$  (Fp. 102 bis 104° C)  $n-C_{12}H_{25}-SO_2-CH=CH-COOH$  (Fp. 105 bis 108° C)  $n-C_{12}H_{25}-SO_2-CH=CH-COONa$ 

# (4) β-Alkylsulfenylacrylsäurealkylester

 $n-C_4H_9-S-CH=CH-COOCH_3$  (Fp. 44 bis 46° C)  $n-C_8H_{17}-S-CH=CH-COOCH_3$   $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COOCH_3$  (Fp. 48 bis 50° C)  $n-C_{18}H_{37}-S-CH=CH-COOCH_3$ 

#### (5) β-Alkylsulfinylacrylsäurealkylester

 $n-C_3H_7-SO-CH=CH-COOCH_3$   $n-C_4H_9-SO-CH=CH-COOCH_3$  (Fp. 53 bis 55° C)  $n-C_5H_{11}-SO-CH=CH-COOC_2H_5$   $n-C_8H_{17}-SO-CH=CH-COOCH_3$   $n-C_{12}H_{25}-SO-CH=CH-COOCH_3$  (Fp. 55 bis 58° C)  $n-C_{18}H_{37}-SO-CH=CH-COOCH_3$ 

#### (6) β-Alkylsulfonylacrylsäurealkylester

 $n-c_4H_9-so_2-cH=cH-coocH_3$  (Fp. 83 bis 85° C)  $n-c_8H_{17}-so_2-cH=cH-coocH_3$   $n-c_8H_{17}-so_2-cH=cH-cooc_2H_5$   $n-c_{12}H_{25}-so_2-cH=cH-coocH_3$  (Fp. 85 bis 88° C)  $n-c_{18}H_{37}-so_2-cH=cH-coocH_3$ 

## (7) β-Alkylsulfenylacrylsäuremethylcarbitylester

$$n-C_4H_9-S-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$$
  $(n_D^{2O} = 1,5130)$   
 $n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$   $(n_D^{2O} = 1,5210)$ 

# (8) β-Alkylsulfinylacrylsäuremethylcarbitylester

$$n-C_4H_9-SO-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$$
 ( $n_D^{2O}=1,5010$ )  
 $n-C_{12}H_{25}-SO-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$  ( $n_D^{2O}=1,5120$ )

#### (9) β-Alkylsulfonylacrylsäuremethylcarbitylester

$$n-C_4H_9-SO_2-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$$
  $(n_D^{2O} = 1,5115)$   
 $n-C_{12}H_{25}-SO_2-CH=CH-COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$   $(n_D^{2O} = 1,5210)$ 

# (10) β-Alkylsulfenylacrylsäureglycerylester

$$n-C_4H_9-S-CH=CH-COOCH_2-CH-CH_2OH (n_D^{2O} = 1,5001)$$

$$n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COOCH_{2}-CH-CH_{2}OH (n_{D}^{2O} = 1,5098)$$

#### (11) β-Alkylsulfinylacrylsäureglycerylester

$$n-C_4H_9$$
-SO-CH=CH-COOCH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>OH ( $n_D^{2O} = 1,5111$ )  
OH

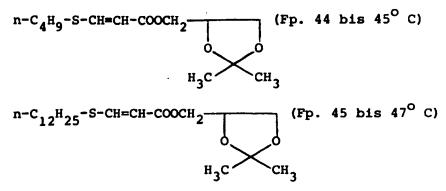
$$n-C_{12}H_{25}-SO-CH=CH-COOCH_{2}-CH-CH_{2}OH$$
 ( $n_{D}^{2O}=1,512O$ )

## (12) β-Alkylsulfonylacrylsäureglycerylester

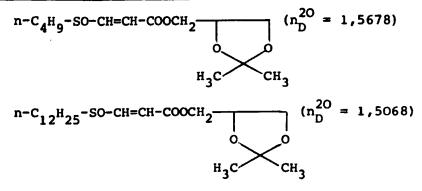
$$n-C_4H_9-SO_2-CH=CH-COOCH_2-CH-CH_2OH (n_D^{2O} = 1,5015)$$

$$n-C_{12}-H_{25}-SO_2-CH=CH-COOCH_2-CH-CH_2OH (n_D^{2O} = 1,5092)$$
 $709881/1199$ 
OH
- 10 -

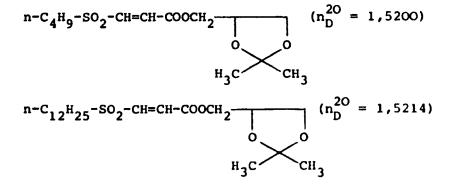
#### (13) β-Alkylsulfenylacrylsäureglycerylacetale



#### (14) β-Alkylsulfinylacrylsäureglycerylacetale



#### (15) β-Alkylsulfonylacrylsäureglycerylacetale



# (16) Polyoxyalkylen-β-alkylsulfenylacrylsäureester

$$\begin{array}{l} {\rm n-C_4H_9-S-CH=CH-COO\left(CH_2CH_2O\right)_2H} \\ \\ {\rm n-C_4H_9-S-CH=CH-COO\left(CH_2CH_2O\right)_{15}H} \quad ({\rm n_D^{2O}=1,5030}) \\ \\ {\rm n-C_{12}H_{25}-S-CH=CH-COO\left(CH_2CH_2O\right)_{15}H} \quad ({\rm n_D^{2O}=1,5230}) \end{array}$$

# (17) Polyoxyalkylen-β-alkylsulfinylacrylsäureester

$$n-C_4H_9-SO-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_{15}H$$
 ( $n_D^{2O}=1,5210$ )  
 $n-C_{12}H_{25}-SO-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_{15}H$  ( $n_D^{2O}=1,5121$ )  
 $n-C_{14}H_{29}-SO-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_{5}H$   
 $n-C_{14}H_{29}-SO-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_{15}H$ 

# (18) Polyoxyalkylen-β-alkylsulfonylacrylsäureester

# (19) β-Alkylsulfenylacrylsäuresorbitylester

#### (20) β-Alkylsulfinylacrylsäuresorbitylester

$$n-C_4H_9$$
-SO-CH=CH-COO-CH<sub>2</sub> (Fp. 30 bis 31° C)  
 $n-C_{12}H_{25}$ -SO-CH=CH-COO-CH<sub>2</sub> (Fp. 33 bis 35° C)

ÒН

#### (21) β-Alkylsulfonylacrylsäuresorbitylester

$$n-C_4H_9-SO_2-CH=CH-COO-CH_2$$
 $OOO$ 
 $OOO$ 

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I der vorliegenden Erfindung können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

#### (a) Mercaptane der allgemeinen Formel II

1.50 W. W. W.

worin der Rest R die gleiche Bedeutung wie oben besitzt, werden in wässeriger Alkalilösung mit Acetylenmonocarbonsäuren unter Bildung der Verbindungen der allgemeinen Formel I umgesetzt, in denen der Rest X die Bedeutung S hat und der Rest Y ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder NH<sub>4</sub> ist.

- (b) Nach dem Verfahren (a) erhaltene Fettsäuren oder deren Säurehalogenide werden mit verschiedenen Alkoholen in Gegenwart eines Säure- oder Base-Katalysators zur Bildung der Verbindungen der allgemeinen Formel I umgesetzt, in welcher der Rest X die Bedeutung S hat und der Rest Y eine Alkyloder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Polyalkoholrest, der durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydratisierung gebildete Ätherbindungen enthalten kann, ein Glycerinacetal-Rest, eine Oxyäthylengruppe (1 bis 20 Einheiten) oder eine Oxypropylengruppe (1 bis 20 Einheiten) mit einer endständigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ist.
- (c) Die so in den Verfahren (a) und (b) erhaltenen Verbindungen werden mit anorganischen oder organischen Peroxiden, wie beispielsweise Natriummetaperiodat, Wasserstoffperoxid, Perbenzoesäure, m-Chlorperbenzoesäure und Peressigsäure zu den entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel I oxidiert, in denen der Rest X die Bedeutung SO oder SO<sub>2</sub> hat (japanische Patentanmeldungen 82372/1975, 83242/1975 und 84707/1975).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können als Germicid in der Landwirtschaft und im Gartenbau einzeln und für sich allein ohne irgendwelche anderen Hilfsmittel eingesetzt werden. Sie können in Form von benetzbarem Pulver und als Lösung, oder in beliebigen anderen, für in der Landwirtschaft verwendeten Chemikalien üblichen Formen durch Auflösen oder Suspendieren in herkömmlichen Trägerstoffen oder durch Vermischen mit diesen, eingesetzt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können als Germicid in einem Konzentrationsbereich von 300 bis 1000 ppm, vorzugsweise in einer Konzentration von 500 ppm, angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können pflanzliche Krankheiten beseitigen, indem man sie auf den zu kultivierenden
Pflanzenkörper aufstreut oder aufsprüht. Sie können außerdem
als Antiseptikum verwendet werden, indem man die Samen und
Zwiebeln bzw. Knollen darin eintaucht.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen eine besonders starke herbicide Aktivität gegenüber grasartigen Unkräutern, wie beispielsweise Hühnerhirse, Cyperus microiria, Henry-Bluthirse, Vogelknöterich und grünes Fuchsschwanzgras, breitblättrigen Un-

kräutern, wie beispielsweise Polygonum blumei, bläulicher Amaranth, gewöhnlicher Portulak und gewöhnlicher weißer Gänsefuß, und perennierenden Unkräutern, wie beispielsweise purpurnes Nußschilf und Rumex japonicus. Sie können allein für sich und ebenso auch in den herkömmlichen Formen von Pulver, Granulat, benetzbarem Pulver, Emulsion und dergleichen durch Auflösen, Suspendieren oder Emulgieren in Trägern, oder durch Vermischen mit diesen, verwendet werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können gewöhnlich als Herbicid in einer Konzentration im Bereich von 3000 bis 6000 ppm, vorzugsweise 4000 ppm, eingesetzt werden.

Die verwendbaren festen Träger umfassen mineralische Pulver, wie beispielsweise Tone, z.B. Kaolin, Bentonit und Terra alba, Talke, beispielsweise Talkpulver, Silicate, beispielsweise Diatomeenerde, Vermiculit, gelöschter Kalk und Schieferpulver, und Tonerde, Silikagel, und dergleichen. Geeignete zu verwendende flüssige Träger schließen beispielsweise Wasser, Alkohole, Ketone, Benzol, Xylol, Toluol und Cyclohexan ein.

Da die Verbindungen der allgemeinen Formel I als solche oberflächenaktive Wirksamkeit besitzen, sind besondere oberflächenaktive Mittel nicht unbedingt erforderlich. Jedoch können oberflächenaktive Mittel, die allgemein als Streu-

bzw. Ausbreitmittel, Emulgiermittel, Penetriermittel, Dispergiermittel und Löslichmacher bekannt sind, bei Bedarf verwendet werden, wie beispielsweise Seifen, höhere Alkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, quartäre Ammoniumsalze, Polyalkylenoxide, höhere Fettsäureester und dergleichen.

Die germiciden Herbicide für Landwirtschaft und Gartenbau gemäß der vorliegenden Erfindung können, falls erforderlich, in Kombination mit anderen Herbiciden, Insekticiden, Düngemittel-Komponenten, bodenverbessernden Mitteln oder Germiciden angewandt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Mischung von 25 Gewichtsteilen

$$n-C_4H_9-S-CH=CH-COOCH_3$$
,

5 Gewichtsteilen Diisobutylen-Dinatriummaleat-Copolymerisatpulver und 70 Gewichtsteile Ton wurden zur Gewinnung eines benetzbaren Pulvers vollständig zerkleinert.

#### Beispiel 2

40 Gewichtsteile

n-c<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-so-сн=сн-соосн<sub>3</sub>, 709881/1199

20 Gewichtsteile Polyoxyäthylen(20)sorbitanmonooleat und 40 Gewichtsteile Cyclohexan wurden zur Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates gemischt.

#### Beispiel 3

In mit Erde aus dem Feld gefüllten Plastiktöpfen von 15 cm Länge, 10 cm Breite und 8 cm Höhe wurden pro Topf 20 Samenkörner von Unkräutern und 20 Samenkörner von Kulturpflanzen der Tabelle I eingepflanzt.

Am 2. und 7. Tag nach dem Bedecken dieser Aussaat mit Erde wurden die zu untersuchenden Verbindungen in einer Menge von 15 ml pro Topf (was 500 g aktivem Bestandteil pro 10 ar entspricht) auf die gesamte Oberfläche aufgesprüht. Am 14. Tag nach dem Aufsprühen wurde die inhibierende Wirkung auf das Wachstum der Unkräuter und die schädliche Wirkung auf die Kulturpflanzen untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I niedergelegt, wobei die Buchstaben in den einzelnen Spalten folgende Bedeutung besitzen:

A = Henry-Bluthirse G = Rumex japonicus

B = Grünes Fuchsschwanzgras H = Reis

C = Bläulicher Amaranth I = Rote Bohne

D = Polygonum blumei J = Sojabohne

- E = Gewöhnlicher weißer Gänsefuß K = Erdnuß
- F = Gewöhnlicher Portulak

## Die Benotung erfolgte in der Tabelle wie folgt:

#### Inhibierende Wirkung auf das Unkrautwachstum

- 5 = Vollkommene Inhibierung
- 4 = 80 % Inhibierung
- 3 = 60 % Inhibierung
- 2 = 40 % Inhibierung
- 1 = 20 % Inhibierung
- O = Keine Wirkung

#### Schädliche Wirkung auf Kulturpflanzen

- 4 = Verwelken
- 3 = Starke Schädigung
- 2 = Gemäßigte Schädigung
- 1 = Leichte Schädigung
- O = Keine Wirkung

Tabelle I

Intereuchte Verbindungen	Inhibie	rende	Inhibierende Wirkung	auf	das	Jnkrautv	das Unkrautwachstum	Schädliche Kultur	1 04	dliche Wirkung Kulturpflanzen	auf
	K	B	ບ	Q	ш	Ĺ	ၓ	н	н	ŋ	×
n-C4H9-S-CH=CH-COOH	S.	2	5	2	ĸ	5	4,5	0	0	0	0
n-c4H9-S-CH-COOCH3	Ŋ	ស	ĸ	Ŋ	ĸ	ß	Ŋ	0	0	0	0
n-c <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s-CH=CH-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	4	•	4,5	4,5	4,5	4	4	0	0	0	0
2 n-c4H9-S-CH=CH-COO (CH2CH2O) 2H	ľ	Ŋ	ហ	ហ	Ŋ	S	S	0	0	0	0
n-C4H9-S-CH=CH-COOCH2	ĸ	ď	ហ	Ŋ	2	ហ	S	0	0	0	0
199	H H								٠		19
он n-с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> -s-сн-соосн <sub>2</sub>	ហ	ហ	ហ	ហ	ហ	ß	ស	0	0	0	0
D O O H	<b>س</b>										27
п-С4н9-SO-СН=СН-СООН	N	ĸ	ហ	Ŋ	ဟ	Ŋ	4,5	0	0	0	291
n-с4н9-so-сн=сн-соосн3	ß	Ŋ	ស	Ŋ	Ŋ	Ŋ	S	0	0	0	885
n-c4H9-SO-CH=CH-COO (CH2CH2O) 15H	<b>4</b>	4	4	4	4	4	₹	0	0	0	,

Tabelle I (Fortsetzung)

Untersuchte Verbindungen	Inhibie	rende	Inhibierende Wirkung	a auf	das	Unkrautv	das Unkrautwachstum	Schä	Schädliche Kultur	dliche Wirkung Kulturpflanzen	gauf
	A	В	ပ	Q	ы	Ħ	9	н	I	J.	X
n-C4H9-SO-CH=CH-COONA	5	2	5	5	S	S	5	0	0	0	0
n-С4H9-SO2-СH=СH-СООН	S	S	ហ	'n	ß	ľ	4,5	0	0	0	0
n-C4H9-SO2-CH=CH-COOCH3	ហ	S	ß	S	Ŋ	ហ	ស	0	0	0	0
ноор-но-в-6 <sub>H</sub> 8и об	4	4	4	4,5	4	4	3,5	0	0	0	0
∞ n-c <sub>8</sub> H <sub>9</sub> -s-cH=CH-COOCH <sub>3</sub>	₩.	4,5	4	4,5	4	4	4	0	0	0	0
n-C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> -SO-CH=CH-COOH	S	ß	4	4	4	4	4	0	0	0	0
L n-C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> -SO-CH=CH-COOCH <sub>3</sub>	ഗ	S	4	4	4	4	4	0	0	0	<b>20</b>
o n-c <sub>8</sub> H <sub>9</sub> -so <sub>2</sub> -cH=cH-coocH <sub>3</sub>	ю	м	ю	ю	m	7	7	0	0	0	0
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COONa	м	т	ю	m	m	m	m	0	0	0	0
$^{\rm n-C_{12}^{H}_{25}-S-CH=CH-COOCH_{3}}$	ю	ю	m	٣	m	m	m	0	0	0	0
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -SO-CH=CH-COOH	4	4	m	٣	m	ო	7	0	0	0	0
$n-c_{12}H_{25}-so-cH=cH-coocH_3$	4	4	7	m	m	m	ю	0	0	0	272
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -SO <sub>2</sub> -CH=CH-COOH	е	က	7	7	7	7	7	0	0	0	96
$n-c_{12}H_{25}-s_{02}-c_{H}=c_{H}-c_{COCCH_3}$	m	m	7	7	7	7	7	0	0	0	8 <b>5</b>

Tabelle I (Fortsetzung)

	Inhibie	rende	Wirkung	auf	das 1	Jnkrauti	Inhibierende Wirkung auf das Unkrautwachstum		Schädliche Wirkung auf Kulturpflanzen	Wirkur oflanze	ig auf
uafungura Acura Acura	K	В	ပ	Ω	Э	E4	ပ	н	н	D C	Ж
2 n-с <sub>18</sub> н <sub>37</sub> -s-сн=сн-соосн <sub>3</sub>	7	7	7	7	2	7	1	°	0	0	0
$_{\infty}^{\omega}$ n- $c_{18}^{H_37}$ -SO-CH=CH-COOCH <sub>3</sub>	8	8	7	7	7	7	-	0	0	0	0
ж n-c <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -so <sub>2</sub> -сн=сн-соосн <sub>3</sub>	7	7	7	. 7	7	7	<b>-</b>	0	0	0	<b>2</b>
→ Trifururalin emulgiertes → Konzentrat ∽	ស	Ŋ	w	4,5	S	S	8	m	4	7	, <b>1</b>
9											

# Beispiel 4

#### (Benetzbares Pulver)

Eine Mischung von 50 Gewichtsteilen

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-S-CH=CH-COONa,

5 Gewichtsteilen eines oberflächenaktiven Mittels (Alkylbenzolsulfonat und höhere Alkoholsulfate) und 45 Gewichtsteilen Ton wurde zur Herstellung des benetzbaren Pulvers mit einem Gehalt an 50 % der Hauptkomponente vollständig zerkleinert. Im Zeitpunkt der Anwendung wurde das Pulver mit der 1000fachen Menge Wasser verdünnt.

#### Beispiel 5

#### (Emulgierbares Konzentrat)

Eine Mischung von 10 Gewichtsteilen

 $C_{12}H_{25}$ -S-CH=CH-COOH,

10 Gewichtsteilen Aceton, 20 Gewichtsteilen eines Emulgators (höhere Fettsäureester) und 60 Gewichtsteilen Wasser wurde zur Herstellung des emulgierfähigen Konzentrates mit einem Gehalt an 10 % der Hauptkomponente aufgelöst. Zum Zeitpunkt der Verwendung wurde die Mischung mit der 200fachen Menge Wasser verdünnt.

#### Beispiel 6

#### (Ausrottungswirkung auf Reismeltau-Blattfleckenkrankheit)

20 junge Reissetzlinge (Species "Japanese line weather") wurden jeweils in einem Plastiktopf von 16 cm Länge, 10 cm Breite und 5 cm Höhe in einem Treibhaus gezogen. Zum Zeitpunkt, wo die Setzlinge jeweils 4 Blätter entwickelt hatten, wurden 20 ml der Lösungen oder der Hydrate pro Topf mit einem Gehalt von 500 ppm der zu untersuchenden Verbindungen über die Pflanzenkörper gesprüht. Nach dem Versprühen ließ man sie in einem Treibhaus stehen und anschließend wurden sie mit Sporen von Reismeltau-Pilzen, die in einem Reagenzglas in Wasser suspendiert kultiviert worden waren, durch homogenes Besprühen der Pflanzenkörper beimpft. Dann wurden sie bei einer konstanten Temperatur von 27° C und über 95 % relativer Feuchtigkeit aufbewahrt. Am 5. Tag nach der Infektion wurde eine Anzahl von geschädigten Stellen pro Blatt gezählt. Der Kontrollwert wurde aus dem Vergleich mit der unbehandelten Sektion berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II niedergelegt.

Tabelle II

Untersuchte Verbindungen	Konzentration an aktiven Bestandteilen (ppm)	Kontroll- wert (%)	Phytotoxizität
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -S-CH=CH-COONA	200	65	ı
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -S-CH-CH-COOH	200	11	ı
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -SO-CH=CH-COONA	200	20	1
L n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COONa	200	100	·
ω n-c <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH-CH-COOCH <sub>3</sub>	200	97	1
2 n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -SO-CH=CH-COONA	200	09	
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COOCH <sub>2</sub>	200	82	,
			4
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COOCH <sub>2</sub>	200	91	1
НО			27
но			729
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -SO <sub>2</sub> -CH=CH-COONa	200	83	968
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	500	78	55

27,20.89

Tabelle II (Fortsetzung)

n-С <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-Сн=Сн-СооСн <sub>2</sub> -Сн-Сн <sub>2</sub> он	(mdd)	wert (%)	Phytotoxizität
	500	28	1
2 n-c <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -so-сн <del>-</del> сн-соосн <sub>2</sub> -сн-сн <sub>2</sub> он 0 6	500	72	1
ω ω n-c <sub>14</sub> H <sub>29</sub> -S-CH=CH-COOH	500	89	ı
_ n-c <sub>14</sub> h <sub>29</sub> - so-ch=ch-coo (ch <sub>2</sub> ch <sub>2</sub> o) <sub>15</sub> h	500	62	#1
Sommerzielles Germicid* (1500fache Verdünnung)		1.1	+
Kontrollversuch		0	1

Enthält 30 Gewichtsteile o-Äthyl-S,S-diphenyl-dithiophosphat

- \* Keine Schädigung; t \* Leichte Schädigung

#### Beispiel 7

# (Ausrottungswirkung auf Melonenanthranose)

Gurken (Varietät Su-yo) wurden in Töpfe placiert. 20 ml einer jeden der zu untersuchenden Verbindungen von gegebenen Konzentrationen wurden über die Töpfe versprüht. Am nächsten Tag wurde eine Sporensuspension der Anthranose-Pilze in einem Impfgehäuse bei 27°C und einer über 95 % liegenden relativen Feuchtigkeit mittels eines Mikrosprühers aufgeimpft. 2 Tage später wurden die Gurken in ein Gewächshaus gebracht und 7 Tage später die geschädigten Stellen auf der Oberfläche der Blätter untersucht und der Kontrollwert berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III niedergelegt.

Tabelle III

Untersuchte Verbindungen	Konzentration an aktiven Bestandteilen (ppm)	Kontroll- wert (%)	Phytotoxizität
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -SO-CH=CH-COOCH <sub>3</sub> .	500	09	
n-c <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -so <sub>2</sub> -cH=cH-cooc <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	500	72	ı
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -S-CH-CH-COOH	500	100	ı
2 n-c <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -S0-CH=CH-COONA	200	81	ı
© n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COONa	500	100	ı
- n-c <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -S-CH=CH-COOCH <sub>3</sub>	200	87	1
_ n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -SO-CH=CH-COONa	500	09	ı
. n-c <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -s0-сн=сн-соосн <sub>2</sub>	500	68	2)
H <sub>3</sub> c CH <sub>3</sub>			
n-c <sub>14</sub> H <sub>29</sub> -S-CH=CH-COOH	500	86	ţ
$n-c_{14}H_{29}-so-ch=ch-coo(ch_2ch_2ch_2)_5H$	200	91	27
n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -S-CH=CH-COONa	200	72	29
Kommerzielles Germicid* (1500fache Verdünnung)		06	168
Kontrollversuch			3 <b>5</b>

Enthält 70 Gewichtsteile 1,2-Bis(3-methoxycarbonyl)-2-thioureid als aktiven Bestandteil
 Keine Schädigung

#### Beispiel 8

# (Ausrottungswirkung auf pflanzliche Schwarzfäule (Weichfäule)

Es wurden Scheiben (Länge 3 cm, Breite 2 cm) der weißen Stämme von kommerziellem Chinakohl geschnitten und in die auf eine gegebene Konzentration verdünnte Lösung oder Suspension eines benetzbaren Pulvers der zu untersuchenden Verbindungen eingetaucht. Dann wurden darauf nach dem Trocknen an der Luft Sporen des pflanzlichen Schwarzfäule-Schimmels mit einem Bündel von fünf Nadeln eingeimpft. Man ließ dann die Scheiben in einem Impfgehäuse bei 27°C und über 95 % Feuchtigkeit 1 Tag lang stehen. Die geschädigten Stellen wurden gemessen und der Kontrollwert berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV niedergelegt.

rabelle I

Untersuchte Verbindungen	Konzentration an aktiven Bestandteilen (ppm)	<pre>Kontroll- wert (8)</pre>	Phytotoxizität
n-c3H7-so-cH=cH-coocH3	200	83	ŧ
n-C4H9-S-CH=CH-COONa	200	16	t
4 180-C4H9-S-CH=CH-COOC2H5	200	63	ı
c sekc4H9-SO-CH=CH-COOCH3	200	68	1
2 n-c <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -so-cH-cH-cOoc <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	200	70	ı
Kommerzielles Germicid* (1000fache Verdünnung)		23	<b>3</b> 5
O Kontrollversuch		0	<b>.</b>

<sup>\*</sup> Enthält 12,5 Gewichtsteile Dihydrostreptomycinsulfat

<sup>- =</sup> Keine Schädigung